

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2021년 2월 25일 (25.02.2021) **WIPO | PCT**

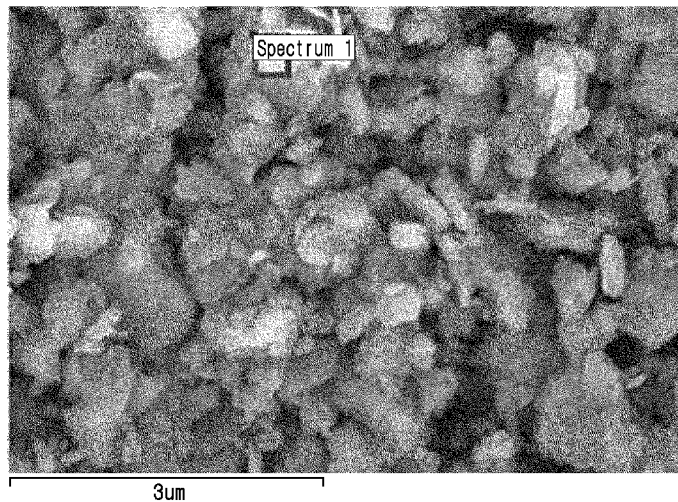


(10) 국제공개번호  
**WO 2021/034060 A1**

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01)      *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/42* (2006.01)      *H01M 10/0568* (2010.01)  
*H01M 10/659* (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010921
- (22) 국제출원일: 2020년 8월 14일 (14.08.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0100503 2019년 8월 16일 (16.08.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김찬중 (KIM, Chan-Jong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정소미 (JEONG, So-Mi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: SEPARATOR HAVING HEAT RESISTANT LAYER FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 이차 전지



(57) Abstract: A separator and an electrochemical device comprising same according to the present invention have a low internal resistance between the separator and an electrode. The separator comprises a heat resistant coating layer containing heat resistant particles, wherein the heat resistant particles are inorganic particles doped with fluorine (F) on the surfaces thereof. When the temperature inside the battery increases with the operation of the battery, the heat resistance particles undergo a phase change to exhibit an endothermic effect, thus improving the heat resistance characteristic in the separator. Furthermore, the fluorine element introduced to the heat resistant particles suppresses a decomposition reaction of a lithium salt which is used as an electrolyte component, and as such exhibits an effect of enhancing ion conductance and resistance characteristics. In addition, the separator having the heat resistant particles introduced thereto has excellent resistance characteristics and high oxidation stability against an electrolyte, and as such exhibits an effect of improving electrochemical stability in a battery.



WO 2021/034060 A1

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

**(57) 요약서:** 본 발명에 따른 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자는 분리막과 전극 사이의 내부 저항이 낮다. 상기 분리막은 내열 코팅층 중 내열 입자를 포함하며 상기 내열 입자는 무기물 입자의 표면에 불소(F)가 도핑되어 있으며, 전지 구동 중 전지 내부의 온도가 상승하는 경우 내열 입자의 상변화에 의한 흡열 효과에 의해 분리막의 내열 특성이 개선되는 효과가 있다. 또한, 상기 내열 입자에 도입된 불소 원자에 의해 전해질 성분으로 사용되는 리튬염의 분해 반응이 억제되며 이에 따라 이온 전도도 및 저항 특성이 개선되는 효과가 있다. 아울러 상기 내열 입자가 도입된 분리막은 저항 특성이 우수하며 전해액에 대한 산화 안정성이 높아 전지의 전기화학적 안정성이 개선되는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 내열층을 포함하는 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 이차 전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2019년 8월 16일자로 출원된 한국특허출원 제10-2019-0100503호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 내열 안정성이 개선된 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다. 상기 전기화학소자는 일차 전지이거나 이차 전지일 수 있고, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지를 포함한다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- [5] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 섭씨100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극

사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

- [6] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다공성의 분리막용 시트(기재)의 적어도 일면에, 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 혼합물을 코팅하여 다공성의 복합 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 상기 코팅층에 포함된 무기물 입자들은 고분자 재료에 비해서 내열성이 높으므로 고분자 재료만으로 이루어진 기재를 사용한 경우에 비해서 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의 단락을 방지하는 효과가 있었다. 그러나, 이러한 복합 코팅층의 형성으로 전극과 분리막의 계면 저항이 감소되는 경향이 있으며, 반복적인 충방전에 따라 무기물 입자가 산화되어 전해질의 산화 안정성이 낮은 문제가 있었다.

[7]

[8]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 본 발명은 내열 코팅층을 포함하는 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 더 나아가 상기 내열 코팅층에 포함된 무기물 입자의 산화 안정성이 개선되며, 분리막과 전극 사이의 계면저항이 감소된 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 본 발명의 또 다른 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[10]

### 과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 제1 측면은 상기 분리막에 대한 것으로서, 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 배치된 내열 코팅층을 포함하며, 상기 내열 코팅층은 내열 입자를 포함하고 상기 내열 입자는 입자상 무기물 재료의 표면에 불소(F) 원자가 도입되어 있는 것이다.
- [12] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 무기물 재료는 전기화학소자의 작동 전압 범위에서 산화 및/또는 환원 반응에 안정한 것이다.
- [13] 본 발명의 제3 측면은 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 수산화 알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 및 보헤마이트( $\text{AlOOH}$ ),  $\text{B}(\text{OH})_3$  또는 이 중 하나 이상을 포함하며 입자상인 것이다.
- [14] 본 발명의 제4 측면은 상기 제1 내지 제3 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 수산화 알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 및 보헤마이트( $\text{AlOOH}$ ) 또는 이 중 하나 이상을 포함하며 입자상이고, 상기 불소(F) 원자는  $\text{AlF}_3$ 의 형태로 도입된 것이다.
- [15] 본 발명의 제5 측면은 상기 제1 내지 제4 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 수산화 알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )을

포함하며 입자상인 것이다.

[16] 본 발명의 제6 측면은 상기 제1 내지 제5 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 입자 표면의 불소(F) 원자의 성분비가 5 atomic% 이상인 것이다.

[17] 본 발명의 제7 측면은 상기 제1 내지 제6 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 불화 수소(HF) 수용액과 무기물 재료를 혼합하고 이를 열처리하는 방법으로 불소 원자가 입자의 표면에 도입된 것이다.

[18] 본 발명의 제8 측면은 상기 제1 내지 제7 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 상기 내열 코팅층 중 포함되는 무기물 입자 100중량% 중 50중량% 이상 포함되는 것이다.

[19] 본 발명의 제9 측면은 상기 제1 내지 제8 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 내열 입자는 입경이 0.01 $\mu$ m 내지 2.0 $\mu$ m인 것이다.

[20] 본 발명의 제10 측면은 상기 제1 내지 제9 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 분리막은 내열 코팅층의 충전 밀도가 0.8g/cm<sup>3</sup> 이상이며, 분리막 중 내열 코팅층의 두께가 10 $\mu$ m 미만인 조건에서 저항이 1ohm 미만인 것이다.

[21] 본 발명의 제11 측면은 전기화학소자에 대한 것으로서, 상기 전기화학소자는 음극, 양극, 상기 음극 및 양극의 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 제1 내지 제9 측면 중 적어도 어느 하나에 따른 것이고, 상기 전해액은 리튬염으로 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 또는 이 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하는 것이다.

[22]

### 발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자는 분리막과 전극 사이의 내부 저항이 낮다. 상기 분리막은 내열 코팅층 중 내열 입자를 포함하며 상기 내열 입자는 무기물 입자의 표면에 불소(F)가 도핑되어 있으며, 전지 구동 중 전지 내부의 온도가 상승하는 경우 내열 입자의 상변화에 의한 흡열 효과에 의해 분리막의 내열 특성이 개선되는 효과가 있다. 또한, 상기 내열 입자에 도입된 불소 원자에 의해 전해질 성분으로 사용되는 리튬염의 분해 반응이 억제되며 이에 따라 이온 전도도 및 저항 특성이 개선되는 효과가 있다. 아울러 상기 내열 입자가 도입된 분리막은 저항 특성이 우수하며 전해액에 대한 산화 안정성이 높아 전지의 전기화학적 안정성이 개선되는 효과가 있다.

[24]

### 도면의 간단한 설명

[25] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는

비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

[26] 도 1은 제조예 1에서 수득된 불소가 도핑된 수산화알루미늄의 표면 형상과 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 성분 분석 영역을 나타낸 것이다.

[27] 도 2는 불소가 도핑되지 않은 수산화알루미늄의 표면 형상과 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 성분 분석 영역을 나타낸 것이다.

[28] 도 3은 제조예 1의 불소 입자 도입 처리 수득된 수산화알루미늄의 EDX 분석 결과 수득된 매핑 그래프(mapping graph)를 나타낸 것이다.

[29] 도 4는 제조예 1의 불소 입자 도입 처리 전 수산화알루미늄의 EDX 분석 결과 수득된 매핑 그래프(mapping graph)를 나타낸 것이다.

[30]

### 발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[32]

[33] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[34]

[35] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[36]

[37] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[38]

[39] 이어지는 발명의 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지만 제한적인 것은 아니다. '우', '좌', '상면' 및 '하면'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각

지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다. '전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.

[40]

[41] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다. 본 발명에 있어서 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포함하는 개념이며, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이온 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 포괄하는 개념이다.

[42]

[43] 본 발명에 따른 분리막은 내열 입자를 포함하는 내열 코팅층을 포함한다. 상기 내열 입자는 입자 형태의 무기물 재료의 표면에 불소 원자(F)가 도입된 것으로서 분리막의 내열 안정성을 개선하는데 유리하다.

[44]

[45] 다음으로, 본 발명의 분리막에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[46]

[47] 1. 분리막

[48] (분리막의 구조) 본 발명에 따른 분리막은 복수의 기공을 포함하는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 내열 코팅층을 포함한다.

[49] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 두께가  $5\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 일 수 있으며 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있다. 예를 들어  $18\mu\text{m}$ 이하 또는  $15\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 또한, 상기 분리막은 기공도가 약 38vol% 내지 60vol%의 범위인 것이다. 상기 '기공도(porosity)'는 분리막의 부피에 대한 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 vol%를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 통상적으로 이차전지의 분리막에서 기공은 내부 단락을 방지할 정도의 크기를 유지해야 한다.

[50]

[51] 1) 다공성 기재

[52] 상기 다공성 기재는 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)로 내부에 복수의 기공이 형성된 기재를 의미한다. 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 기재의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이다.

[53]

이러한 다공성 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 유기 재료 혹은 무기 재료 중 어느 것도 사용할 수 있다. 특히, 기재에 섫다운 기능을 부여하는

관점에서는, 기재의 구성 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, 섯다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 열가소성 수지가 용해하여 다공질 기재의 구멍을 폐쇄함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200°C 미만의 열가소성 수지가 적당하며, 특히 폴리올레핀이 바람직하다.

[54] 또한, 이외에도 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재는 부직포 또는 다공성 고분자 필름 또는 이 중 둘 이상의 적층물 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다.

[55]

[56] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 하기 a) 내지 e) 중 어느 하나인 것이다.

[57]

[58] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름,

[59] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,

[60] c) 고분자 수지를 용융/방사하여 얻은 필라멘트를 집적하여 제조된 부직포 웹,

[61] d) 상기 b)의 부직포 웹이 2층 이상 적층된 다층막,

[62] e) 상기 a) 내지 d) 중 둘 이상을 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.

[63]

[64] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기재는 두께가 3 $\mu$ m 내지 12 $\mu$ m 또는 5 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 이의 두께가 상기 수치에 미치지 못하는 경우에는 전도성 배리어의 기능이 충분하지 않으며, 반면에 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우 (즉, 너무 두꺼우면) 분리막의 저항이 과도하게 증가할 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 10만 내지 500만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10만보다 작으면, 충분한 역학 물성을 확보하는 것이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 500만보다 커지면, 섯다운 특성이 나빠질 경우나, 성형이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 상기 다공성 기재의 돌자(突刺) 강도는, 제조 수율을 향상시키는 관점에서, 300gf 이상일 수 있다. 다공질 기재의 돌자강도는 Kato tech KES-G5 핸디 압축시험기를 이용하여 바늘 선단의 곡률 반지름 0.5 mm, 돌자속도 2 mm/sec의 조건에서 돌자 시험을 수행해 측정하는 최대돌자하중(gf)을 가리킨다.

[66]

본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하며, 예컨대, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지며 기공 직경은 일반적으로 10nm 내지 100nm이고, 두께는 일반적으로 5 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m인 절연성 박막이 사용될 수 있다.

[67]



[68] 2) 내열 코팅층

[69] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 상기 다공성 기재의 일측 표면에 형성된 내열 코팅층을 포함하며, 상기 내열 코팅층은 내열 입자를 포함한다. 본 발명에 있어서, 상기 내열 입자는 입자상의 무기물 재료의 표면에 불소(F)가 도입되어 있는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 내열 입자에 불소(F)의 도입량이 지나치게 적은 경우에는 소망하는 효과의 발현이 미미할 것이므로 이러한 측면에서 상기 내열 입자 표면에서 불소(F)의 원소 성분비를 약 5 atomic% 이상이 되도록 제어할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 입자 표면에 도입된 불소(F) 원자의 양은 에너지 분산형 분광 분석법(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)와 같은 원소 분석기를 이용하여 측정할 수 있다.

[70]

[71] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 입자로 사용될 수 있는 무기물 재료는 전기 화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 분리막이 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응에 안정한 것, 즉, 산화/환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[72]

[73] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 이러한 무기물 재료로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), b<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 0<x<1, 0<y<1), Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, Al(OH)<sub>3</sub>, SiC, B(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 등을 예로 들 수 있으며, 상기 내열 입자의 재료로 이 중 하나 이상이 포함할 수 있다.

[74] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 재료로서 유전율이 높은 것을 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함할 수 있다.

[75]

또한, 상기 무기물 재료로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 것, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 것을 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 재료의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li<sub>2</sub>O-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-38TiO<sub>2</sub>-39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등과 같은 (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub> 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li<sub>3</sub>N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등과 같은 SiS<sub>2</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 등과 같은 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z

< 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[76]

[77] 한편, 상기 불소(F)의 도입 방법은 무기물 입자의 표면에 도입될 수 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서 표면에 불소가 도입된 내열 입자는 아래의 방법을 통해 획득될 수 있다.

[78] 우선 소정 농도의 HF 수용액을 준비한다. 상기 수용액에서 HF의 농도는 약 5wt%일 수 있다. 상기 농도는 입자의 표면에 도입되는 불소(F)의 도입량을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다. 다음으로 상기와 같이 준비된 수용액에 무기물 입자를 투입한다. 상기 무기물 입자는 예를 들어 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 수산화알루미늄( $Al(OH)_3$ ),  $Mg(OH)_2$ , 보헤마이트( $AlOOH$ ) 및  $B(OH)_3$  (Orthoboric acid) 등이 있으며 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 여기에서 HF와 무기물 입자의 혼합 비율은 예를 들어 무기물 입자 1M 대비 1.25M의 비율로 혼합될 수 있다. 다음으로 무기물 입자가 투입된 수용액을 상온에서 약 3000rpm의 속도로 30분간 원심분리 하여 용매를 제거하고 입자들을 회수한다. 이후 회수된 입자들을 약 100°C 내지 150°C의 범위에서 열처리 함으로써 입자의 표면에 불소(F) 원자가 도입되도록 한다.

[79]

[80] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막의 내열 코팅층은 전술한 특성을 갖는 내열 입자와 함께 불소 입자가 도입되지 않은 무기물 입자를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서 상기 '무기물 입자'는 '무기물 재료'로 입자 형태를 가지며 불소 원자가 도입되지 않은 것을 의미하며, 여기에서 상기 무기물 재료는 전술한 무기물 재료 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 본 발명에 있어서, 저항 감소, 이온 전도도 증가 및 내열 안전성 확보의 측면에서, 내열 코팅층에 포함되는 총 무기물 입자 100 중량% 대비 내열 입자의 함량이 50중량% 이상, 70% 이상, 또는 90% 이상인 것이다.

[81]

[82] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 입자는 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ ), 보헤마이트( $AlOOH$ ),  $B(OH)_3$  (Orthoboric acid) 또는 이 중 하나 이상의 무기물 입자의 표면에 불소(F)가 도입된 것일 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 입자에서 상기 불소(F)의 도입량은 입자 표면에서 불소(F)의 원소 성분비가 약 5 atomic% 이상인 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 입자가 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ ) 보헤마이트( $AlOOH$ )와 같이 알루미늄(Al)을 포함하는 경우에는 불소(F)는  $AlF_3$ 의 형태로 내열 입자에 도입될 수 있다. 또는 상기 내열 입자가  $B(OH)_3$  (Orthoboric acid)와 같이 붕소(B)를 포함하는 경우에는  $BF_3$ 의 형태로 내열 입자에 도입될 수 있다.

[83]

[84] 이와 같이 상기 내열 입자는 전해액에 대한 산화 안전성이 높아 전지의

전기화학적 안정성이 개선되는 효과가 발휘될 수 있다. 또한, 상기 내열 입자는 전해질 중 리튬염의 분해 반응을 억제할 수 있어 이온 전도도 및 저항 특성 등 전지의 전기화학적 성능이 개선될 수 있다. 특히 상기 내열 입자에 의해 리튬염 중 함불소 리튬염, 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ 의 분해 방지 효과가 높다.

[85]

[86] 또한, 본 발명에 따른 분리막은 낮은 저항 특성을 갖는 것으로서 예를 들어 상기 내열 코팅층의 두께가  $10\mu\text{m}$ 의 이하인 조건에서 저항이  $1\text{ohm}$  미만을 나타낼 수 있다. 상기 내열 코팅층의 두께는 상기 분리막에 포함된 전체 내열 코팅층의 두께를 의미하는 것으로서, 만일 분리막의 양면에 각각 내열 코팅층이 형성된 경우에는 이들의 총 두께를 말한다.

[87]

[88] 또한, 상기 내열 코팅층은 내열 코팅층 중 입자(내열 입자 및/또는 무기물 입자)들의 충전 밀도가 높다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 코팅층은 내열 코팅층 중 입자(내열 입자 및/또는 무기물 입자)들의 충전 밀도가  $0.8\text{g/cm}^3$  이상 또는  $1.00\text{g/cm}^3$  이상을 나타낼 수 있다.

[89]

[90] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 코팅층의 평균 기공 크기는  $20\text{nm}$  내지  $2,000\text{nm}$ 인 것이다. 상기 범위 내에서 상기 내열 코팅층의 평균 기공 크기는  $1,500\text{nm}$  이하, 또는  $1,000\text{nm}$  이하일 수 있으며, 이와 독립적으로 또는 이와 함께  $20\text{nm}$  이상,  $50\text{nm}$  이상, 또는  $100\text{nm}$  이상일 수 있다. 예를 들어 상기 내열 코팅층의 평균 기공 크기는  $20\text{nm}$  내지  $1,500\text{nm}$ 일 수 있다. 상기 기공의 크기는 SEM 이미지를 통한 형상 분석으로부터 산출될 수 있다. 기공의 크기가 상기 범위 보다 작은 경우 코팅층 내 바인더 수지의 팽창으로 기공이 폐색되기 쉬우며, 기공의 크기가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 절연막으로서의 기능이 어렵고 이차 전지 제조 후 자가방전 특성이 악화되는 문제가 있다.

[91]

[92] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 코팅층의 기공도는 30% 내지 80%가 바람직하다. 기공도가 30% 이상이면 리튬 이온의 투과성 측면에서 유리하며, 기공도가 80% 이하이면, 표면 개구율이 너무 높지 않아 분리막과 전극간 접착력을 확보하는데 적합하다.

[93]

[94] 한편, 본 발명에 있어서, 기공도와 기공의 크기는 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정하거나 수은 압입법(Mercury intrusion porosimetry) 또는 캐필러리 흐름 측정방법(capillary flow porosimetry)과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 수득된 코팅층의 두께와 무게를 측정하여 이를 코팅층의 이론 밀도로부터 기공도를 계산할 수 있다.

[95]

[96] 상기 내열 코팅층의 두께는 다공성 기재의 편면에서  $1.5\mu\text{m}$  내지  $5.0\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 상기 두께는 바람직하게는  $1.5\mu\text{m}$  이상으로 할 수 있으며, 상기 수치 범위 내에서 전극과의 접착력이 우수하고 그 결과 전지의 셀 강도가 증가된다. 한편, 상기 두께가  $5.0\mu\text{m}$  이하이면 전지의 사이클 특성 및 저항 특성의 측면에서 유리하다.

[97]

[98] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 무기물 입자 및/또는 내열 입자의 평균 입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여,  $0.01\mu\text{m}$  내지  $2.0\mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서 상기 입경은  $0.05\mu\text{m}$  이상,  $0.1\mu\text{m}$  이상 또는  $0.5\mu\text{m}$  이상 일 수 있으며 이와 독립적으로  $1.5\mu\text{m}$  이하 또는  $1\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 상기 입경이  $0.01\mu\text{m}$  미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고,  $2.0\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.

[99]

[100] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 코팅층은 바인더 수지를 포함한다. 상기 바인더 수지는 내열 코팅층 100중량% 대비 30중량% 이하, 20중량% 이하, 10중량% 이하, 5중량% 이하 또는 1 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 바인더 수지는 내열 코팅층 100중량% 대비 5중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 바인더 수지는 폴리불화비닐리덴계 수지(PVdF계 고분자 수지)를 포함하며, 바람직하게는 상기 바인더 수지 100중량% 대비 상기 PVdF계 고분자 수지가 80중량% 이상 또는 90 중량% 이상인 것이다. 상기 PVdF계 고분자 수지는 중량 평균 분자량이 60만 이하, 바람직하게는 40만 이하인 것이다. 중량 평균 분자량이 60만 이하인 경우에는 유연성이 증가하여 접착력 개선에 유리하다. 여기에서 PVdF계 고분자 수지의 중량 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC법)에 의해 구할 수 있다. 상기 분자량의 단위는 g/mol로 표시할 수 있다.

[101]

[102] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 내열 코팅층은 바인더 수지로 불화비닐리덴계 바인더 수지, (메타)아크릴계 고분자 수지 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 불화비닐리덴계 바인더 수지는 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체 및 이들 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 모노머로서는, 예를 들면 불소화된 단량체 및/또는 염소계 단량체 등을 사용할 수 있다. 상기 불소화된 단량체의 비제한적인 예로는 불화비닐; 트리플루오로에틸렌(TrFE); 클로로플루오로에틸렌(CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌(TFE); 헥사플루오로프로필렌(HFP); 퍼플루오로(메틸비닐)에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸비닐)에테르(PEVE) 및

퍼플루오로(프로필비닐)에테르(PPVE) 등의 퍼플루오로(알킬비닐)에테르; 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD) 등이 있으며 이 중 하나 이상이 포함될 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 중합체는 단량체로서 (메타)아크릴산에스테르 함유하는 것이며, 이의 비제한적인 예로써 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 테트라 데실(메타)아크릴레이트를 모노머로 포함하는 (메타)아크릴계 중합체를 들 수 있다. 상기 (메타)아크릴계 중합체는 바인더 수지 총 100중량% 대비 20중량% 이하의 범위로 포함될 수 있다.

[103]

[104] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 내열 코팅층은 내열 코팅층 100중량% 대비 1 중량% 내지 3 중량%의 범위로 분산제 및/또는 증점제와 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 첨가제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol, PVA), 히드록시 에틸 셀룰로오즈(Hydroxy ethyl cellulose, HEC), 히드록시 프로필 셀룰로오즈(hydroxy propyl cellulose, HPC), 에틸히드록시 에틸 셀룰로오즈(ethylhydroxy ethyl cellulose, EHEC), 메틸 셀룰로오즈(methyl cellulose, MC), 카르복시메틸 셀룰로오즈(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시 알킬 메틸 셀룰로오즈(hydroxyalkyl methyl cellulose), 시아노에틸렌 폴리비닐알콜 중 적절한 것을 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[105]

[106] 2. 분리막의 제조 방법

[107] 본 발명에 따른 상기 바인더 수지와 내열 입자 및/또는 무기물 입자를 함유하는 내열 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 기재 위에 도포하고 상기 바인더 수지를 고화(固化)시킴으로써, 내열 코팅층을 다공질 기재 위에 일체적으로 형성하는 방법으로 제조할 수 있다.

[108]

구체적으로, 우선 바인더 수지를 용매에 용해하여, 고분자 용액을 준비한 후 상기 고분자 용액에 내열 입자 및/또는 무기물 입자를 투입하고 혼합하여 내열 코팅층 형성용 슬러리를 준비한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 슬러리는 무기물 입자와 바인더 수지의 분산성을 높이기 위해 적정량의 분산제를 더 포함할 수 있다. 다음으로 이를 다공성 기재 위에 도포하고 소정 시간 정치하여 바인더 수지를 고화(건조)시켜 내열 코팅층을 다공성 기재 위에 일체적으로 형성할 수 있다. 상기 건조는 자연 건조, 송풍 건조, 온풍 건조, 열풍 건조 등 통상적인 방법에 의해서 수행될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 슬러리가 도포된 다공성 기재를 상대 습도 35% 이상의 가습 조건에

수 분 내지 수 시간 동안 정치시키는 가습 상분리의 방법으로 바인더 수지를 고화시킬 수 있다. 또 다른 일 실시양태에 있어서, 상기 슬러리가 도포된 다공성 기체를 비용매에 침지하는 방법으로 바인더 수지를 고화시킬 수 있다. 이와 같이 건조 방법으로서 비용매 상분리나 가습 상분리의 방법이 적용되는 경우에는 내열 코팅층이 표면부에 바인더 수지가 다량 편재되어 있는 단면 구조를 가질 수 있다.

[109] 상기의 슬러리는 용매로서 PVdF계 수지를 용해할 수 있는 성분을 사용할 수 있다. 이와 같은 용매로는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[110] 상기 슬러리의 도포는 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 종래의 도포 방식을 적용할 수 있다.

[111] 또한, 본 발명의 분리막은 내열 코팅층과 다공성 기체를 별개로 제작해 두고, 이들 시트를 포개어 합하고, 열압착이나 접착제에 의해 복합화하는 방법 등에 의해서도 제조할 수 있다. 내열 코팅층을 독립한 시트로서 얻는 방법으로서, 상기 슬러리를 박리 시트 위에 도포하고 상술한 방법에 의해 내열 코팅층을 형성하고 내열 코팅층만을 박리하는 방법 등을 들 수 있다.

[112]

[113] 3. 상기 분리막을 포함하는 전극 조립체

[114] 한편, 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 전술한 특징을 구비한 내열 분리막인 것이다.

[115]

[116] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등), 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (여기서,  $x$  는 0 ~ 0.33 임),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ );  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서,  $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$  또는  $\text{Ga}$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.3$  임)으로 표현되는 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서,  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$  또는  $\text{Ta}$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.1$  임),  $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $0.5 < a < 1.5$ ,  $0 < x, y, z < 1$ ,  $x+y+z=1$ ), 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서,  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  또는  $\text{Zn}$  임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 디설파이드 화합물;  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[117]

[118] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[119]

[120] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전재는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[121]

[122] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[123]

[124] 상기 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose

acetatepropionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[125]

[126] 상기와 같이 준비된 전극 조립체는 적절한 케이스에 장입하고 전해액을 주입하여 전지를 제조할 수 있다.

[127]

[128] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 A+B-와 같은 구조의 염으로서, A<sup>+</sup>는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ-부티로락톤), 에스테르계 화합물 및 이 중 선택된 1종 이상의 혼합물을 포함하는 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전해액은 리튬염으로 함불소 화합물을 포함할 수 있다. 상기 함불소 화합물은 예를 들어 음이온으로 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>과 같은 것을 들 수 있으며 이 중 하나 이상을 포함하는 것이다. 상기 리튬염의 구체적인 예로는 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>등을 들 수 있으며, 상기 전해액은 리튬염으로 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[129]

또한, 본 발명은, 상기 전극 조립체를 포함하는 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[130]

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을



가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[131]

[132] **제조예 1**

[133] 약 5wt%의 HF 수용액을 준비하였다. 다음으로 상기와 같이 준비된 수용액에 분말상의 Al(OH)<sub>3</sub> (Huber社, D<sub>50</sub> 1.2 $\mu$ m)를 투입하고 교반하여 수용액 중 분산시켰다. 여기에서 HF와 무기물 입자의 혼합 비율은 Al(OH)<sub>3</sub> 1M 대비 HF 수용액 1.25M로 하였다. 다음으로 Al(OH)<sub>3</sub>가 투입된 수용액을 상온에서 약 3000rpm의 속도로 30분간 원심분리 하여 용매를 제거하고 Al(OH)<sub>3</sub>를 회수하였다. 이후 회수된 입자들을 약 105°C로 가열된 오븐에서 약 24 시간 열처리하여 내열 입자를 수득하였다.

[134] 도 1은 수득된 내열 입자의 표면 형상과 EDX 분석 영역을 나타낸 것이며, 도 3은 수득된 내열 입자의 EDX 매핑 그래프이다. 이에 따르면 입자의 표면에 불소(F)가 6.47 atomic%의 비율로 도입된 것을 확인할 수 있었다. 하기 [표 1]은 상기 제조예에서 수득된 내열 입자의 표면의 EDX 분석 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[135]

[136] [표1]

element	Weight%	Atomic%
산소(O)	65.31	74.59
불소(F)	6.72	6.47
알루미늄(Al)	27.97	18.94
Totals	100	100

[137] 한편, 도 2는 불소(F)가 도입되기 전 Al(OH)<sub>3</sub>에 대한 표면 형상과 EDX 분석 영역을 나타낸 것이며 도 4는 이의 EDX 매핑 그래프이다. 이를 참조하면 불소 도입 전 수산화알루미늄 입자의 표면에서는 불소(F)가 관찰되지 않았다. 하기 [표 2]는 불소가 도입되지 않은 Al(OH)<sub>3</sub> 입자 표면의 EDX 분석 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[138] [표2]

element	Weight%	Atomic%
산소(O)	72.12	81.36
불소(F)	0	0
알루미늄(Al)	27.88	18.64
Totals	100	100

[139] 실시예 1아세톤에 PVDF-HFP(HFP 치환율 ~15%) 및 PVDF-CTFE(CTFE 치환율

~20%)를 10중량%로 용해시켜 고분자 용액 400g을 수득하였다. 이때, PVDF-HFP와 PVDF-CTFE의 투입 비율은 중량비로 3:1이 되도록 하였다. 여기에 상기 제조예 1에서 수득된 내열 입자 100g과 분산제인 아이소프로필트리올레일티타네이트(Isopropyl trioleyl titanate) 2g을 투입하여 볼밀(ball mill) 방식으로 분산시켜 내열 코팅층용 슬러리를 준비하였다. 이때, 슬러리의 고형분 비율은 18wt%가 되도록 하였다. 이후, 23°C, 상대 습도 45% 조건에서 다공성 기체(폴리에틸렌, 두께 12 $\mu$ m, 기공도 43vol%) 위에 딥 코팅(dip coating) 방법으로 상기 슬러리를 코팅하고 건조하였다. 내열 코팅층은 상기 기체의 양면에 총 6 $\mu$ m의 두께로 형성되었다. 내열 코팅층의 코팅층의 충전 밀도는 1.01g/cm<sup>3</sup>였다.

[140]

[141] 실시예 2

[142] 아세톤 용액에 바인더 수지 1(PVdF-HFP, HFP 치환율 ~15%)과 바인더 수지 2(PVdF-CTFE, CTFE 치환율 ~20%) 약 10중량%로 용해시켜 고분자 용액을 약 400g 혼합 제조하였다. 이때, PVDF-HFP와 PVDF-CTFE의 투입 비율은 중량비로 3:1이 되도록 하였다. 여기에 상기 제조예 1에서 수득된 내열 입자 100g과 분산제로 아이소프로필트리올레일티타네이트(Isopropyl trioleyl titanate) 2g을 투입하여 볼밀(ball mill) 방식으로 분산시켜 내열 코팅층용 슬러리를 준비하였다. 이때 슬러리의 고형분 비율은 18wt%가 되도록 하였다. 이후, 23°C, 상대 습도 45% 조건에서 다공성 기체(폴리에틸렌, 두께 12 $\mu$ m, 기공도 43vol%) 위에 딥 코팅(dip coating) 방법으로 상기 슬러리를 코팅하고 건조하였다. 내열 코팅층은 상기 기체의 양면에 총 8 $\mu$ m의 두께로 형성되었다. 내열 코팅층의 코팅층의 충전 밀도는 1.11 g/cm<sup>3</sup>였다.

[143]

[144] 비교예 1

[145] 불소(F)가 도입되지 않은 분말상의 Al(OH)<sub>3</sub> (D50 1.2 $\mu$ m)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 내열 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다. 내열 코팅층의 코팅층의 충전 밀도는 0.98 g/cm<sup>3</sup>였다.

[146]

[147] 비교예 2

[148] 불소(F)가 도입되지 않은 분말상의 Al(OH)<sub>3</sub> (입자 size 1.2 $\mu$ m(D50))를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 내열 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다. 내열 코팅층의 코팅층 밀도는 1.00 g/cm<sup>3</sup>였다.

[149]

[150] 저항 측정 방법

[151] 각 실시예 및 비교예의 분리막에 대해 다음과 같은 방법으로 저항을 측정하였다. Hoshen 사 2032 코인셀에 각 실시예 및 비교예의 분리막을 절단하여 적치하고, 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(중량비 3:7, LiPF<sub>6</sub>를 1몰

농도)을 주액하여 분리막을 함침시킨 후 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 장치를 이용해서 25°C에서 교류법으로 전기 저항을 측정하였다.

[152]

[153] 수축율 평가 방법

[154] 각 실시예 또는 비교예에서 수득한 분리막 샘플을 50 mm (길이) x 50 mm (폭)의 크기로 절단하여 시험편을 준비하였다. 이를 150°C로 가열된 오븐에 30분 동안 유지시켰다. 이후 시험편을 회수하고 MD 방향 및 TD 방향에 대해 변화된 길이를 측정하였다.

[155] 수축율(%)  $\{(수축 전 치수 - 수축 후 치수)/수축 전 치수\} \times 100$

[156]

[157] [표3]

분리막	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
저항 측정(ohm)	0.79	0.86	1.02	1.15
수축율 (MD/TD, %)	25/23	10/7	30/27	13/11
내열 코팅층의 두께	6 $\mu$ m	8 $\mu$ m	6 $\mu$ m	8 $\mu$ m
충진 밀도(packing density)	1.01g/cm <sup>3</sup>	1.11 g/cm <sup>3</sup>	0.98 g/cm <sup>3</sup>	1.00 g/cm <sup>3</sup>

[158] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예 1 및 실시예 2의 분리막은 각각 동일한 두께를 갖는 비교예 1 및 비교예 2의 분리막에 비해서 코팅층의 충진 밀도가 낮고 저항 특성이 우수한 것으로 확인되었다. 또한, 실시예에 따른 분리막은 코팅층의 비교예의 분리막에 비해서 코팅층의 충진 밀도가 높으며 수축율이 낮아 내열 안정성이 우수한 것을 알 수 있었다. 상기 코팅층의 충진 밀도 증가는 무기물 입자의 표면에 불소가 도입됨으로써 입자 표면의 평활도(smoothness)가 증가되고 이로 인해 코팅층의 충진 밀도(packing density)가 향상된 결과인 것으로 보인다.

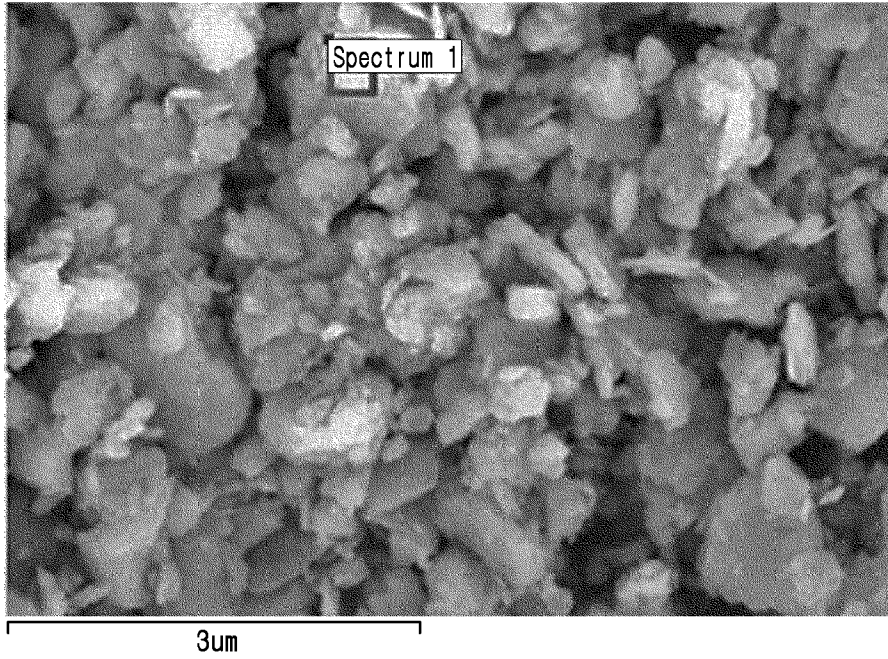
## 청구범위

- [청구항 1] 다공성 고분자 기재, 및  
상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 배치된 내열 코팅층을 포함하며, 상기 내열 코팅층은 내열 입자를 포함하고 상기 내열 입자는 입자상 무기물 재료의 표면에 불소(F)원자가 도입되어 있는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 무기물 재료는 전기화학조사의 작동 전압 범위에서 산화 및/또는 환원 반응에 안정한 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ ) 및 보헤마이트( $AlOOH$ ),  $Mg(OH)_2$ ,  $B(OH)_3$  또는 이 중 하나 이상을 포함하며 입자상인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ ) 및 보헤마이트( $AlOOH$ ) 또는 이 중 하나 이상을 포함하며 입자상이고, 상기 불소(F) 원자는  $AlF_3$ 의 형태로 도입된 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 표면에 불소(F) 원자가 도입된 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ )을 포함하며 입자상인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 입자 표면의 불소(F) 원자의 성분비가 5 atomic% 이상인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 불화 수소(HF) 수용액과 무기물 재료를 혼합하고 이를 열처리하는 방법으로 불소 원자가 입자의 표면에 도입된 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 상기 내열 코팅층 중 포함되는 무기물 입자 100중량% 중 50중량% 이상 포함되는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 내열 입자는 입경이  $0.01\mu m$  내지  $2.0\mu m$ 인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 분리막은 내열 코팅층의 충전 밀도가  $0.8g/cm^3$  이상이며, 분리막 중 내열 코팅층의 두께가  $10\mu m$  미만인 조건에서 저항이  $1ohm$  미만인 것인

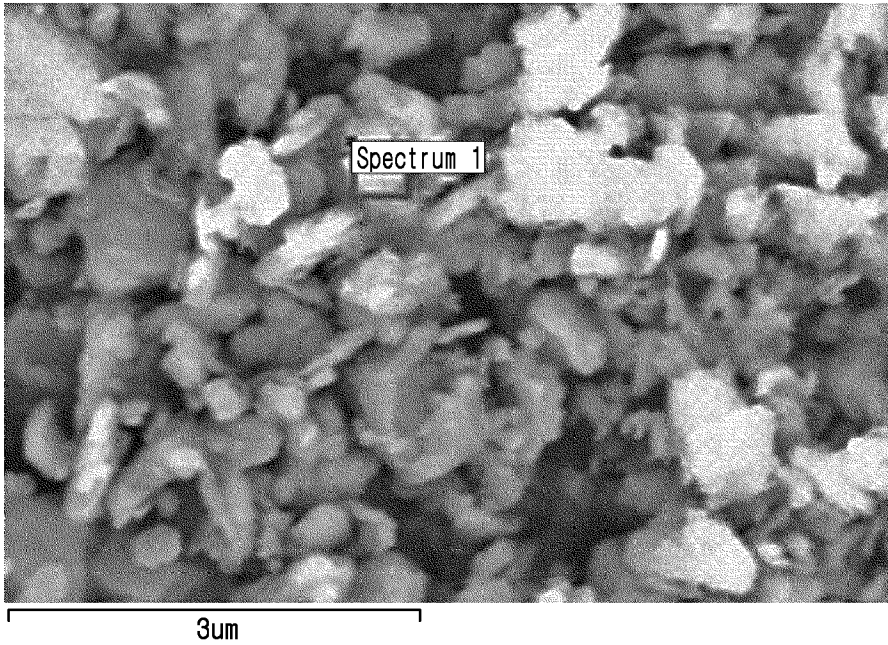
전기화학소자용 분리막.

- [청구항 11] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극의 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 것이고, 상기 전해액은 리튬염으로  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3$  또는 이 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함하는 것인 전기화학소자.

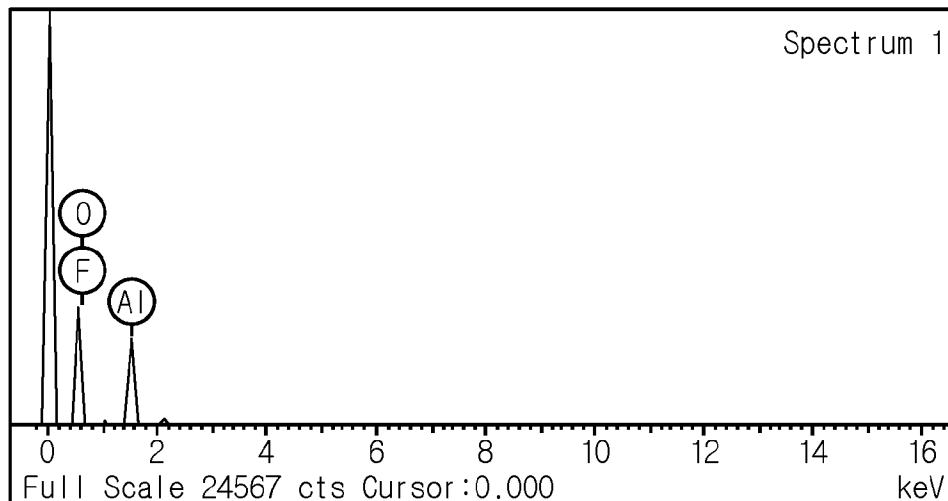
[도1]



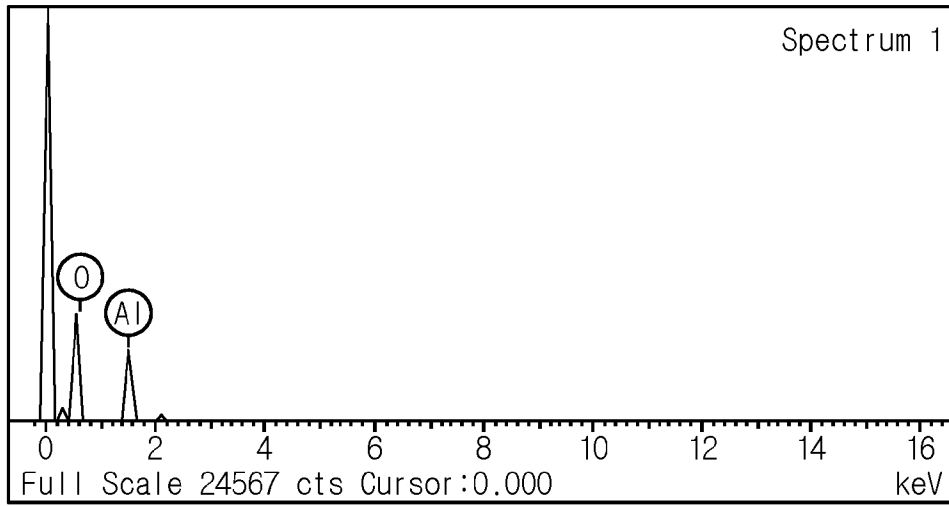
[도2]



[도3]



[도4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010921

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 2/16(2006.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/659(2014.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)j		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 2/16; H01M 10/02; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 10/42; H01M 10/659; H01M 10/0568		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 분리막(separator), 무기물 입자(inorganic particle), 불소(fluorine), 표면(surface), 내열(heat-resisting), 코팅(coating)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0130716 A (LG CHEM, LTD.) 14 November 2016. See claims 1, 3 and 10; and paragraphs [0115] and [0119].	1-11
A	DUMONT, J. W. et al. Competition between Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> atomic layer etching and AlF <sub>3</sub> atomic layer deposition using sequential exposures of trimethylaluminum and hydrogen fluoride. The Journal of Chemical Physics. 2017, vol. 146, pp. 1-10. See abstract; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2011-0075631 A (LOTTE ALUMINIUM CO., LTD. et al.) 06 July 2011. See entire document.	1-11
A	KR 10-2008-0072340 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 06 August 2008. See entire document.	1-11
A	JP 2011-018588 A (HITACHI MAXELL LTD.) 27 January 2011. See entire document.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>24 November 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 November 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea 35208</b>		Authorized officer
Facsimile No. +82-42-481-8578		Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/010921**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2016-0130716 A	14 November 2016	KR 10-2017239 B1	02 September 2019
KR 10-2011-0075631 A	06 July 2011	WO 2011-081416 A2	07 July 2011
		WO 2011-081416 A3	27 October 2011
KR 10-2008-0072340 A	06 August 2008	KR 10-0951698 B1	07 April 2010
JP 2011-018588 A	27 January 2011	None	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/659(2014.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 2/16; H01M 10/02; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 10/42; H01M 10/659; H01M 10/0568

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막(separator), 무기물 입자(inorganic particle), 불소(fluorine), 표면(surface), 내열(heat-resisting), 코팅(coating)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0130716 A (주식회사 엘지화학) 2016.11.14 청구항 1, 3, 10; 단락 [0115]; [0119]	1-11
A	DUMONT, J. W. 등, `Competition between Al2O3 atomic layer etching and AlF3 atomic layer deposition using sequential exposures of trimethylaluminum and hydrogen fluoride`, The Journal of Chemical Physics, 2017, 146권, 페이지 1-10 초록; 도면 1	1-11
A	KR 10-2011-0075631 A (롯데알미늄 주식회사 등) 2011.07.06 문서 전체	1-11
A	KR 10-2008-0072340 A (한양대학교 산학협력단) 2008.08.06 문서 전체	1-11
A	JP 2011-018588 A (HITACHI MAXELL LTD.) 2011.01.27 문서 전체	1-11

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2020년 11월 24일 (24.11.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 11월 25일 (25.11.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 강민정 전화번호 +82-42-481-8131
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0130716 A	2016/11/14	KR 10-2017239 B1	2019/09/02
KR 10-2011-0075631 A	2011/07/06	WO 2011-081416 A2 WO 2011-081416 A3	2011/07/07 2011/10/27
KR 10-2008-0072340 A	2008/08/06	KR 10-0951698 B1	2010/04/07
JP 2011-018588 A	2011/01/27	없음	